

## PRODUCTION OF 1-HEXENE

**Publication number:** JP7149672

**Publication date:** 1995-06-13

**Inventor:** KAWASHIMA RIICHIRO; NAKAMURA HIROFUMI;  
KATSUKI SHUNJI

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

- international: **B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/107;**  
**C08F4/60; C08F4/69; C10G50/00; B01J31/12;**  
**C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00;**  
**C10G50/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/07;**  
**B01J31/14; C07C2/30; C08F4/69; C10G50/00**

- European: C07C2/30

**Application number:** JP19930329666 19931130

**Priority number(s):** JP19930329666 19931130

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP7149672

PURPOSE:To obtain a process for the production of 1-hexene on an industrial scale at a low cost by the oligomerization of ethylene followed by the separation of 1-hexene from the reaction solvent by distillation and the recycling of the reaction solvent to the reaction system. CONSTITUTION:1-Hexene is produced by oligomerizing ethylene in a reaction solvent to obtain an alpha-olefin oligomer composition containing >=50-wt.% of 1-hexene, separating the 1-hexene and the reaction solvent from the reaction liquid containing the reaction solvent and the alpha-olefin oligomer composition by distillation and recycling the recovered reaction solvent to the reaction system.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-149672

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/107		9280-4H		
B 0 1 J 31/14	X	7508-4G		
C 0 7 C 2/30				
C 0 8 F 4/69	M F G			
C 1 0 G 50/00		6968-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-329666

(22)出願日 平成5年(1993)11月30日

(71)出願人 0000059688

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 川島 理一郎

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化成  
株式会社水島工場内

(72)発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化成  
株式会社水島工場内

(72)発明者 香月 俊二

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化成  
株式会社水島工場内

(74)代理人 力理士 岡田 敦彦

(54)【発明の名称】 1-ヘキセンの製造方法

## (57)【要約】

【目的】エチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法であって、1-ヘキセンと反応溶媒との蒸留分離と反応溶媒の反応系への循環を含む工業的有利な1-ヘキセンの製造方法を提供する。

【構成】エチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法において、先ず、反応溶媒中でエチレンの低重合反応を行うことにより、1-ヘキセンの含有率が50重量%以上である $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物を得、次いで、反応溶媒と $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物を含有する反応液から1-ヘキセンと反応溶媒とを蒸留分離し、回収された反応溶媒を前記反応系に循環する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法において、先ず、反応溶媒中でエチレンの低重合反応を行うことにより、1-ヘキセンの含有量が50重量%以上である $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物を得、次いで、反応溶媒と $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物を含有する反応液から1-ヘキセンと反応溶媒とを蒸留分離し、回収された反応溶媒を前記反応系に循環することを特徴とする1-ヘキセンの製造方法。

【請求項2】 少なくともクロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせからなる触媒系を使用してエチレンの低重合反応を行う請求項1に記載の1-ヘキセンの製造方法。

【請求項3】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様でエチレンとクロム系触媒とを接触させる請求項2に記載の1-ヘキセンの製造方法。

【請求項4】 反応溶媒が炭素数7以下の直鎖飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素である請求項1～3の何れかに記載の1-ヘキセンの製造方法。

【請求項5】 反応温度が70℃以下である請求項1～4の何れかに記載の1-ヘキセンの製造方法。

【請求項6】 反応液から1-ヘキセンと反応溶媒とを蒸留分離するに先立ち、反応液中の副生ポリマーの分離除去を行う請求項1～5の何れかに記載の1-ヘキセンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、1-ヘキセンの製造方法に関するものであり、詳しくは、エチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法であって、1-ヘキセンと反応溶媒との蒸留分離と反応溶媒の反応系への循環を含む工業的有利な1-ヘキセンの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応により、各種の原料として有用な $\alpha$ -オレフィン低重合体が得られている。例えば、エチレンの低重合反応によって1-ヘキセンを含有する $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物が得られる。そして、斯かる $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物から蒸留により回収される1-ヘキセンは、線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)等の有用なポリマーの原料ノマーとして利用される。

【0003】 ところで、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合せから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式 $MXn$ で表され、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物(M)とボリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(X)から成る触媒系により、

エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0004】 また、特開平3-128904号公報には、クロム-ビロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

【0005】 ところが、従来公知の方法によつて得られる反応生成組成物は、4～8の炭素数を有する重合体の含有量が75重量%以下であり、その他に各種の炭素数の重合体を含有している。例えば、4の炭素数を有する重合体について「C4」の記号で表せば、本発明者の追試によって確認された典型的な組成の一例は、C4:19%、C6:40%、C8:16%、C10:13%、C12:7%、C14:3%、C16:1%，C18:1%である。なお、大部分の各重合体は、 $\alpha$ -オレフィンである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応は、通常、反応溶媒中に行われるが、上記の様に、得られる反応生成組成物が相互の分離が困難な構成成分を多数含有する場合は、次の大きな問題がある。すなわち、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を工業的有利に実施せんとした場合、反応溶媒は、回収されて反応系に循環されるが、反応溶媒の蒸留分離の負荷が大きいため、反応溶媒の循環使用の効率が絶減される。

【0007】 本発明は、上記実情に鑑みされたものであり、その目的は、エチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法であつて、1-ヘキセンと反応溶媒との蒸留分離と反応溶媒の反応系への循環を含む工業的有利な1-ヘキセンの製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の目的を達成すべく観察検討を重ねた結果、1-ヘキセン以外の $\alpha$ -オレフィン低重合体の副生を抑制し、1-ヘキセンを高収率で得ることに成功し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は、エチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造方法において、先ず、反応溶媒中でエチレンの低重合反応を行うことにより、1-ヘキセンの含有量が50重量%以上である $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物を得、次いで、反応溶媒と $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物を含有する反応液から1-ヘキセンと反応溶媒とを蒸留分離し、回収された反応溶媒を前記反応系に循環することを特徴とする1-ヘキセンの製造方法に存する。

【0009】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、高収率かつ高速選択性で1-ヘキセンを製造するため、例えば、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合せから成るクロム触媒を使用する。斯かるクロム触媒

系は、後述の様に、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが好んで接触しない態様でエチレンとクロム系触媒とを接触させるのが好ましい。

【0010】クロム化合物は、一般式C<sub>x</sub>X<sub>n</sub>で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1～6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なっていてもよい。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0011】有機基としては、炭素数が通常1～3の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、β-ジケトナート基、β-ケートカルボキシル基、β-ケートエステル基およびミド基などが挙げられる。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0012】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、β-ジケトナート塩、β-ケートエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブロキシド、クロム(III)アセチルセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)-ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)、Cr(P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>h</sub>)<sub>2</sub> (但し、ここでP<sub>h</sub>はフェニル基を示す)、クロム(II)アセトナート、クロム(II)アセテート、クロム(II)2-エチルヘキサノエート、クロム(II)ベンゾエート、クロム(II)ナフテート、Cr(CH<sub>3</sub>OOCCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、塩化第一クロム、塩化第二クロム、奥化第一クロム、奥化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0013】また、上記のクロム化合物と電子供与体からなる錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0014】空素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセト二トリル、ビリジン、ジメチルビリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ビロリドン等が挙げられる。

【0015】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジ

メトキシエタン、ジグライム、トリグライム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0016】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォアミド、ヘキサメチルフォスマトリニアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスファインオキシド、トリエチルfosfin等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルファン、オキソフェン、ジメチルスルフィド等が挙げられる。

【0017】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エスティル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトロル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、CrCl<sub>3</sub>・3THF、CrCl<sub>3</sub>・3dioxane、CrCl<sub>3</sub>・(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>n-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、CrCl<sub>3</sub>・(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、CrCl<sub>3</sub>・3(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)、CrCl<sub>3</sub>・3[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>OH]、CrCl<sub>3</sub>・3pyridine、CrCl<sub>3</sub>・2(1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)、[CrCl<sub>3</sub>・3CH<sub>3</sub>CN]・CH<sub>3</sub>CN、CrCl<sub>3</sub>・3PPh<sub>3</sub>、CrCl<sub>3</sub>・2THF、CrCl<sub>3</sub>・2pyridine、CrCl<sub>3</sub>・2[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH]、CrCl<sub>3</sub>・2CH<sub>3</sub>CN、CrCl<sub>3</sub>・2[P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph]等が挙げられる。

【0018】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケートエステルのアニオンとの塩、β-ケートカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルペニ錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルペニ錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、Cr(CO)<sub>6</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>4</sub>、(CO)<sub>5</sub>C(=CCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)、(CO)<sub>5</sub>Cr(=CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>))、Cp<sub>2</sub>CrCl<sub>2</sub> (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す)、(Cp<sub>2</sub>CrClCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ここでCp<sub>2</sub>はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す)、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CrC<sub>1</sub>等が例示される。

【0019】クロム化合物は、無機酸化物などの粗体に拘持して使用することも出来るが、粗体に拘持せずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、エチレンの後述する好ましい低重合反応に従い、特定の接触態様でクロム系触媒を使用するならば、クロム化合物の粗体への拘持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を粗体に拘持せずに使用する場合は、複雑な操作を伴う拘体への拘持を省略でき、しかも、粗体の使用による總触媒使用量

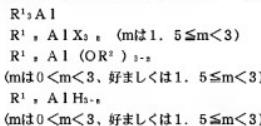
(括弧と触媒成分の合計量) の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0020】クロム系触媒で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシリアルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソブチルアミン、ジシクロヘキシリアルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0021】クロム系触媒で使用する金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体的には、1級または2級のアミンと1A族、I IA族、II IB族およびIV B族から選択される金属との反応により得られるアミドである。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムイソブロピラミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウム

$R^1 \cdot A_1 (OR^2)$ ,  $Hg$ ,  $Xe$   
【0024】式中、 $R^1$  及び $R^2$ は、炭素数5の通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なっていてもよく、 $X$ はハログン原子を表し、 $m$ は $0 \leq m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n \leq 3$ 、 $p$ は $0 \leq p \leq 3$ 、 $q$ は $0 \leq q \leq 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0025】上記のアルキルアルミニウム化合物として、  
は、例えば、下記一般式(2)で示されるトライアルキル※



【0027】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトライアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0028】本発明においては、先ず、上記の各触媒成分から成る触媒系を使用して反応溶媒中でエチレンの低重合反応を行。斯かる低重合反応により、1-ヘキセンを含有する $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物が得られる。そして、 $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物中の1-ヘキセンの含有量は、少なくとも50重量%であり、75

50 \*ウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロラード、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド等が挙げられる。

【0022】上記の中、2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級のアミンとしては、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、2, 3, 4-ジメチルピロリジン等が例示される。

【0023】上記のクロム系触媒において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(1)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

#### 【化1】

… (1)

※アルミニウム化合物、一般式(3)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(4)で示されるアルコキシリアルミニウム化合物、一般式(5)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の $R^1$ 、 $X$ および $R^2$ の意義は前記と同じである。

#### 【0026】

#### 【化2】

… (2)

… (3)

… (4)

… (5)

重量%以上、更には85重量%以上に高めることが出来る。

【0029】クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 $0, 1 \times 10^{-5}$ ~ $5$  g、好ましくは $1, 0 \times 10^{-4}$ ~ $2$  gの範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物 $1$  g当たり、通常 $0, 1$  mmol以上であるが、触媒活性および三量体の選択性の観点から、 $5$  mmol以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $5$  mol lである。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物 $1$  g当たり、通常 $0, 01$  当量以上であり、好ましくは $0, 005 \sim 1, 00$  当量、更に好ましくは $0, 01 \sim 1, 00$  当量の範囲とされる。

【0030】エチレンとクロム系触媒との接触は、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で行うのが好ましい。斯かる接触態様によれば、選択性に二重化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0031】上記の特定の接触態様は、具体的には、「アミン又は金属アミド」についてアミンを以て表した場合、(1)アミン及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にエチレン及びクロム化合物を導入する方法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液中にエチレン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(3)クロム化合物を含む溶液中にエチレン、アミン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にエチレン、クロム化合物およびアミンを導入する方法、(5)クロム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物およびエチレンをそれぞれ同時にかつ独立に反応器に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、反応溶媒を使用して調製される。

【0032】なお、上記において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の過渡的なエチレン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。

【0033】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合にエチレンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0034】すなはち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配分している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で生成するアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、エチレンの低重合反応には不適当な脱メタル化が惹起され、エチレンの低重合反応の活性が低下する。

【0035】本発明において、溶媒としては、ブタン、ベンタノン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカライン等の直鎖状または環状式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシリソ、エチルベンゼン、メチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の環状塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素などが使用される。これらは、單独で使用する他、混合溶媒として使用することもある。

【0036】特に、溶媒としては、炭素数が4~7の直

鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0037】反応温度としては、0~70℃の範囲が好ましい。反応溶媒として、炭素数が7以下の直鎖状饱和炭化水素、具体的には、ヘキサン又はヘプタンを使用し、70℃以下の反応温度を採用するならば、反応液中の副生ポリマーの形態が顆粒状となり、副生ポリマーの固液分離を容易に行なうことが出来る。一方、反応圧力は、常圧ないし250kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選択しえるが、通常は、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5~6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三重体の選択率の向上が認められるので好ましい。

【0038】次いで、本発明においては、反応溶媒とα-オレフィン低重合体組成物を含有する反応液から1-ヘキセンと反応溶媒とを蒸留分離する。そして、本発明の好ましい態様においては、蒸留分離するに先立ち、反応液中の副生ポリマーの分離除去を行う。

【0039】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用し、副生ポリマーを濾過させることなく行われる。固液分離装置としては、濾過機または遠心分離機を使用するのが好ましい。そして、副生ポリマーが顆粒状の場合、その分離除去先立ち、反応液を攪拌して副生ポリマーを分散させるならば、副生ポリマーの粒径をコントロールすることが出来る。一方、1-ヘキセンと反応溶媒との蒸留分離は、公知の蒸留装置を使用して行われる。蒸留形式は、回分式または連続式的何れであってもよく、1-ヘキセンは、通常、蒸留塔の塔底から留出される。

【0040】次いで、本発明においては、回収された反応溶媒を前記反応系に循環する。蒸留塔の抽出部として回収された反応溶媒の場合は、1-ヘキセン以外のα-オレフィンを含有している。しかしながら、本発明においては、α-オレフィン低重合体組成物中の1-ヘキセンの含有量は通常50重量%以上であり、しかも、その含有量を75重量%以上、更には85重量%以上に高めることが出来たため、回収された反応溶媒中の1-ヘキセン以外のα-オレフィンの含有量は低い。

【0041】従て、本発明においては、反応系内における1-ヘキセン以外のα-オレフィンの含有量が約定の濃度に達するまでの間は1-ヘキセンの蒸留分離で回収された反応溶媒をそのまま反応系に循環することも出来る。また、α-オレフィンを含有する反応溶媒の一部を反応系に循環することも出来る。勿論、1-ヘキセン以外のα-オレフィンを蒸留分離した反応溶媒の全量を

反応系に循環することも出来る。この場合、蒸留分離は、上記と同様に行われるが、反応溶媒中の上記の $\alpha$ -オレフィンの含有量は低いため、蒸留負荷は大幅に軽減される。

## 【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

## 【0043】実施例1

15.0℃の乾燥器で加熱乾燥した2.4リットルのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空室素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を備えた搅拌機を取り付けた。n-ヘブタン(9.80ml)、ビニール(1.244mmol)のn-ヘブタン溶液、トリエチアルミニウム(8.000mmol)のn-ヘブタン溶液をオートクレーブの肩側に仕込み、一方、触媒フィード管にn-ヘブタンにて溶媒化したクロム(III)2-エチルヘキサエート(2.00mg、0.420mmol)を仕込んだ。n-ヘブタンの全量は1リットルであった。

【0044】先ず、オートクレーブを60℃に加熱し、次いで、60℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ肩側に導入されエチレンの低重合が始された。全圧3.5kg/cm<sup>2</sup>となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を3.5kg/cm<sup>2</sup>に、温度を60℃に維持した。1時間後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。

【0045】オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、濃過機によって反応液中の副生ポリマー(主

としてポリエチレン)を分離除去して反応溶媒と $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物を含有する反応液を回収した。なお、本実施例においては、副生ポリマーの形状は顆粒状であり、極めて良好に濃過操作を行うことが出来た。ガスクロマトグラフによる $\alpha$ -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0046】次いで、上記の回収された反応液から1-ヘキサンと反応溶媒とを蒸留分離し、回収された反応溶媒を前記反応系にそのまま循環し、n-ヘブタンの全量が1リットルとなる条件下、上記と同様の反応を繰り返した。2度目の反応において得られた $\alpha$ -オレフィン低重合体の組成は、上記の1度目における組成と概略同一であった。

## 【0047】実施例2

実施例1において、表1に示す反応条件を採用した以外は、実施例1と同様に操作し、エチレンの低重合反応を2回行い、それぞれ $\alpha$ -オレフィン低重合体組成物を得た。1度目の反応において得られた $\alpha$ -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。2度目の反応において得られた $\alpha$ -オレフィン低重合体の組成は、

1度目における組成と概略同一であった。

【0048】表1中、溶媒種類の「HPI」はn-ヘブタンを表し、触媒効率の単位は、g- $\alpha$ -オレフィン/1g-クロム化合物、触媒活性の単位は、g- $\alpha$ -オレフィン/1g-クロム・Hrである。また、触媒成分モル比は、C<sub>r</sub>化合物:ビニール:トリエチアルミニウムのモル比を表す。

## 【0049】

## 【表1】

30

	実施例	
	1	2
溶媒種類(量:L)	BP(1)	BP(1)
反応温度(℃)	60	60
触媒成分モル比	1:3:20	1:3:5
エチレン圧(kg/cm <sup>2</sup> )	35	35
反応時間(hr)	1.0	1.0
<生成物量(g)>	102.6	57.4
<組成分布(%)>		
C <sub>4</sub>	15.3	2.7
C <sub>6</sub> 全体	74.2	90.2
C <sub>6</sub> 中の1-hexen 含量(%)	95.7	99.2
C <sub>8</sub>	3.1	2.5
C <sub>10-20</sub>	6.8	4.3
C <sub>22-26</sub>	0	0.1
Wax	0	0
<PE>	0.6	0.4
<触媒効率>	441	287
<触媒活性>	4239	2758

【0050】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、特定のクロム系触媒を使用することにより、1-ヘキセン以外の $\alpha$ -オレフィン低重合体の副生を抑制して1-ヘキセン

を高収率で得ることが出来るため、反応系へ循環使用する反応溶媒の蒸留回収を低負荷で実施することが出来る。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

// C 07 B 61/00

識別記号

300

府内整理番号

F I

技術表示箇所